

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3272366号

(P3272366)

(45) 発行日 平成14年4月8日(2002.4.8)

(24) 登録日 平成14年1月25日(2002.1.25)

(51) IntCl.

識別記号

F I

B 0 1 J 21/18

Z A B

B 0 1 J 21/18

Z A B A

B 0 1 D 53/86

B 0 1 D 53/36

D

53/94

1 0 2 F

請求項の数15(全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-504310

(86) (22) 出願日 平成8年6月27日(1996.6.27)

(86) 国際出願番号 P C T / J P 9 6 / 0 1 7 7 2

(87) 国際公開番号 W O 9 7 / 0 1 3 8 8

(87) 国際公開日 平成9年1月16日(1997.1.16)

審査請求日 平成9年9月2日(1997.9.2)

(31) 優先権主張番号 特願平7-162650

(32) 優先日 平成7年6月28日(1995.6.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-268296

(32) 優先日 平成7年10月17日(1995.10.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-272280

(32) 優先日 平成7年10月20日(1995.10.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

三菱重工株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

(73) 特許権者 999999999

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号

(72) 発明者 持田 勲

福岡県福岡市東区香椎2丁目28番10号

(72) 発明者 安武 昭典

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号

三菱重工株式会社 長崎研究所内

(74) 代理人 999999999

弁理士 奥山 尚男 (外2名)

審査官 関、美祝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス処理システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で600~1200℃で熱処理することにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硫用熱処理活性炭素繊維。

【請求項2】上記原料用活性炭素繊維が、ポリアクリロニトリル系原料用活性炭素繊維又はピッチ系原料用活性炭素繊維である請求項1に記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維。

【請求項3】上記非酸化雰囲気が窒素ガス雰囲気である請求項1又は請求項2に記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維。

【請求項4】請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維に、SO₂、水分、及び酸素を含有するガスを接触させることを特徴とする脱硫方

法。

【請求項5】石灰-石膏法による脱硫装置の後流側で、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維を用いて硫黄酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硫方法。

【請求項6】原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で600~1000℃で熱処理することにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硝用熱処理活性炭素繊維。

【請求項7】上記原料用活性炭素繊維が、ポリアクリロニトリル系原料用活性炭素繊維又はピッチ系原料用活性炭素繊維である請求項6に記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維。

【請求項8】上記非酸化雰囲気が窒素ガス雰囲気である請求項6又は請求項7に記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維。

維。

【請求項 9】選択接触還元法 (SCR) による脱硝処理の後流側で、請求項 6 ないし請求項 8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて窒素酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硝方法。

【請求項 10】請求項 6 ないし請求項 8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を充填した窒素酸化物酸化塔を設け、排ガス中の窒素酸化物 (NOx) を酸化し、除去することを特徴とする脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いた窒素酸化物の除去方法。

【請求項 11】請求項 9 ないし請求項 10 のいずれかに記載の窒素酸化物の除去方法において、上記脱硝用熱処理活性炭素繊維により酸化された窒素酸化物を連続的に吸収液に吸収することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。

【請求項 12】窒素酸化物 (NOx) 及び硫黄酸化物 (SOx) を含有する排ガスから請求項 1～3 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維及び請求項 6～8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて、上記窒素酸化物 (NOx) を硝酸又は硝酸塩として回収すると共に、上記硫黄酸化物 (SOx) を硫酸又は硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理システム。

【請求項 13】請求項 12 に記載の排ガス処理システムにおいて、排ガス温度が 100℃ 以下の低温であることを特徴とする排ガス処理システム。

【請求項 14】請求項 12 又は請求項 13 に記載の排ガス処理システムにおいて、窒素酸化物 (NOx) を硝酸又は硝酸塩として回収する際に、相対湿度が 80% 以下であることを特徴とする排ガス処理システム。

【請求項 15】請求項 12 又は請求項 13 に記載の排ガス処理システムにおいて、硫黄酸化物 (SOx) を硫酸又は硫酸塩として回収する際に、相対湿度が 100% 以上であることを特徴とする排ガス処理システム。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、各種燃料を燃焼させるボイラ、ガスタービン、エンジン及び燃焼炉等から排出される排ガス中の窒素酸化物 (NOx) 及び硫黄酸化物 (SOx) を除去する排ガスの処理システムに関する。

また、本発明は、トンネル内の窒素酸化物の除去、並びに硝酸製造設備の排ガス中の窒素酸化物の除去に好適に用いられる。

背景技術

図 1 に従来の排煙処理システムによる排ガス処理の一例を説明する。

図 1 中、符号 1 はボイラ、2 は脱硝装置、3 は空気予熱器、4 は集塵器、5 はガス・ガスヒータ、6 は脱硫装置及び 7 は煙突を各々図示する。

図 1 に示すように、ボイラ 1 等の出口には、触媒を用いた脱硝装置 2 を設け、該脱硝装置 2 の出口に空気予熱

器 3 を設置し、排ガス温度を 130℃ 程度まで低減するようにしている。

上記空気予熱器 3 を通過した排ガスは、集塵器 4 で集塵された後、ガス・ガスヒータ 5 を経由して、脱硫装置 6 に導かれ、ここで硫黄酸化物 (SOx) を除去した後、煙突 7 から排ガスを大気中に排出するようにしている。

従来、上記脱硫装置 6 で排ガス中の硫黄酸化物 (SOx) を除去する方法として、炭酸カルシウムを吸収剤として用いて上記硫黄酸化物 (SOx) を吸収し、石膏として回収するいわゆる石灰－石膏方法が使用されている。該方法において、ガス－液比、滞留時間等を種々変化させて、出口の硫黄酸化物 (SOx) の濃度の低下を図っている。

通常、ボイラ排ガス中の硫黄酸化物 (SOx) の濃度は 400～800ppm であり、上記石灰－石膏方法では、50～100ppm の出口濃度までの低減を図っている。

しかしながら、近年の環境規制から排ガス中の硫黄酸化物 (SOx) の濃度は一般に高深度脱硫と称する 5ppm 以下等に除去するよう求められている。上記従来の石灰－石膏方法では、条件等を変化させても、50～100ppm 以下に除去するには、装置の巨大化等除去コストが肥大化するが、環境問題から除去効率の向上を図ることが望まれている。

また、脱硫装置 6 内では、排ガス中の硫黄酸化物 (SOx) が炭酸カルシウムを吸収剤として吸収され、石膏として回収される、いわゆる石灰－石膏方法が使用されており、上記石灰－石膏方法では多量の吸収剤が必要であるという問題がある。

乾式法では、活性炭による吸着法が唯一実用化されている。しかし、上記吸着法においても、脱着を水洗によって行うため、大量の水を必要とする。しかも、この方法においては、生成した希硫酸の廃棄、吸着材の乾燥処理等にも問題がある。

上述したように、現在実用化されているボイラ排ガス中の窒素酸化物の除去においては、V₂O₅ を TiO₂ に担持した触媒を使用し、NH₃ を還元剤として窒素と水蒸気とに分解する選択接触還元法 (SCR) による脱硝装置 2 を設けて処理しているが、以下のような問題がある。すなわち、第一の触媒の性能上、反応温度が 300～400℃ であり、第二に、還元剤として NH₃ が必要であり、第三に、現状の NOx、リーク量が 5～40ppm のレベルであるので、これを零にするために NH₃ を過剰に注入する必要がある。

また、近年の環境規制から排ガス中の窒素酸化物 (NOx) の濃度は一般に高深度脱硝と称する 1ppm 以下等に除去するよう求められている。上記従来の選択接触還元法 (SCR) による脱硝処理では、条件等を変化させても、装置の巨大化等除去コストが肥大化する。一方、環境問題から除去効率の向上を図ることが望まれている。

本発明は、上記問題に鑑み、加熱手段を必要とせず低

5
温で排ガス処理を可能とすると共に、多量の吸収剤を使用することなく排ガス処理を効率良く行うことができる排ガス処理システムを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、上記従来技術の問題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の熱処理をした活性炭素繊維は、脱硫又は脱硝反応において良好な触媒として機能することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、脱硫又は脱硝反応用の熱処理活性炭素繊維及びそれを用いる脱硫又は脱硝方法に係るものである。まず、脱硫に関して下記に示す。

本発明は、原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で熱処理することにより得た脱硫反応用の熱処理活性炭素繊維を提供する。

本発明は、また、上記の脱硫反応用の熱処理活性炭素繊維に、 SO_2 、又は NO_x 、水分及び酸素を含有するガスを接触させることを特徴とする脱硫方法を提供する。

原料用活性炭素繊維としては、ピッチ系、ポリアクリロニトリル系、フェノール系、セルロース系等の公知の活性炭素繊維を用いることができ、市販品も用いることができる。これらの中でも、特に活性炭素繊維表面の疎水性のより高いものが望ましく、具体的にはピッチ系及びポリアクリロニトリル系等の活性炭素繊維を挙げることができる。

上記の原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で熱処理する。非酸化雰囲気とは、不活性ガスと還元雰囲気との両者を含む。雰囲気ガスとしては、原料用活性炭素繊維を酸化しないものであれば特に制限されないが、特に窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガス等を用いるのが好ましい。この中でも、入手が容易という点から窒素ガスを用いるのが特に好ましい。

処理温度は、原料用活性炭素繊維表面を疎水化できる温度であれば良く、これは用いる原料用活性炭素繊維の種類等に応じて適宜設定することができるが、通常は600～1200℃程度の範囲内である。処理時間は、処理温度等に応じて適宜定めればよい。この熱処理により、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維を得ることができる。本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維は、熱処理により親水性である酸素官能基の一部ないし全部が CO 、 CO_2 等として除去されているので、処理前に比して疎水性の高い表面となっている。このため、 SO_2 の酸化活性点への SO_2 の吸着が容易に起こり、しかも生成する硫酸の排出も速やかに進行する結果、脱硫反応用の触媒的な機能が阻害されることなく発揮できる。

本発明の脱硫方法は、上記の熱処理活性炭素繊維に、二酸化硫黄(SO_2)を含むガスを接触させる工程を含む。この場合、上記ガスに水分及び酸素を含んでいる必要がある。 SO_2 濃度は適宜調節すればよいが、特に20～500ppm程度とするとより効率的に脱硫することができる。

排ガスを本発明の熱処理活性炭素繊維を用いて1段で脱硫することも可能である。また、高深度脱硫方法の構成として、石灰-石膏法による脱硫装置の後流側において上記排ガス処理用熱処理活性炭素繊維を用いて硫黄酸化物を除去することも可能である。

また、上記ガス中の水分は、相対湿度が100%以上であり、酸素は3容量%以上(好ましくは3～21容量%)とすることが望ましい。上記以外のガス成分としては、脱硫反応を極端に妨げないものであれば、いずれの成分も使用できる。例えば窒素、二酸化炭素、一酸化炭素等を用いることができる。

接触温度は、熱処理活性炭素繊維の種類、 SO_2 濃度等によって適宜変更することができ、通常は20～100℃程度とすればよい。特に本発明の方法では、常温(約20～50℃程度)で効率的に脱硫することができる。なお、100℃以上の高温であっても、水分等を調整することにより、脱硫反応を進行させることも可能である。

上記ガスの流量は、 SO_2 、濃度、装置等に応じて適宜変更することができる。通常は活性炭素繊維の重量当り $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min/ml}$ 程度とすればよい。

本発明方法では、公知の反応装置を用いることができ、例えば固定床流通式装置、流動床式装置、攪拌式反応器等の各種装置を用いることができる。

生成した硫酸は、例えば(a)水に吸収させ濃硫酸として回収する方法、(b) KOH 水溶液に吸収させて中和溶液として回収する方法、(c) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等の水溶液と中和させ、塩として回収する方法、(d)アンモニア水に吸収させ、肥料(硫安)として回収する方法等の各種の回収方法によって回収することができる。

また、上述の脱硫用の熱処理活性炭素繊維と同様に原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で、600℃～1000℃程度の範囲内で熱処理することにより、脱硝用の熱処理活性炭素繊維を得ることができる。なお、雰囲気ガスの種類等、その他の条件は上述のものと同じである。

本発明の脱硝用の熱処理活性炭素繊維を用いた窒素酸化物の除去方法は、原料用活性炭素繊維を600℃～1000℃の温度範囲にて熱処理を施してなる脱硝用熱処理活性炭素繊維を充填した窒素酸化物酸化塔を設け、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を酸化し、除去することを特徴とする。

また、高深度脱硝方法において、選択接触還元法(SCR)による脱硝処理の後流側に、脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて窒素酸化物を除去することができる。

上記窒素酸化物の除去方法において、上記吸着塔で連続的に酸化する際に、150℃以下の低温下で処理することが好ましい。

上記窒素酸化物の除去方法において、上記脱硝用熱処理活性炭素繊維により酸化された窒素酸化物を連続的に水がアルカリ水溶液などの吸収液に硝酸あるいは硝酸塩

として、吸収することができる。

上記窒素酸化物の除去方法において、上記活性炭素繊維原料は、脱硫用熱処理活性炭素繊維と同様に特に制限はないが、具体的にはポリアクリロニトリル系炭又はピッチ系炭等の炭素繊維を挙げることができる。

本発明において、原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で高温処理すると、脱硫性能を向上させることができる。図2にその原理を示す。

焼成処理前の原料用活性炭素繊維の表面は、図2

(a)のように含酸素官能基が多く分布しており、親水性の表面である。この場合には、表面の水によりSO₂の酸化活性点へのSO₂の吸着が阻害されるばかりでなく、酸化と水和により生成した硫酸が表面の水により捕捉され、原料用活性炭素繊維表面に溜まるため、硫酸に邪魔されて脱硫反応が進行しにくくなる。

これに対し、熱処理後の活性炭素繊維の表面は、図2(b)のように、親水性である酸素官能基がCO、CO₂等として除去されるので、疎水性の表面となっている。このため、SO₂の酸化活性点へのSO₂の吸着が容易に起こり、しかも生成する硫酸の排出も速やかに進行する結果、硫酸に邪魔されるようなことがなく、本発明の活性炭素繊維が高い脱硫反応活性を示すこととなる。

上記のような熱処理活性炭素繊維を用いて排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を処理する方法としては、排ガスの温度を100℃以下、好ましくは50℃以下とし、しかも排ガスの湿度を100%以上にする。その後、熱処理活性炭素繊維が充填された反応器に導き、該熱処理活性炭素繊維の表面にて上記排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を酸化して三酸化硫黄(SO₃)とする。次いで、この三酸化硫黄(SO₃)を水分又は水酸化ナトリウム等の水溶液と反応させて、硫酸又は硫酸塩として回収することにより、排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)を除去する。

通常の活性炭素繊維では、一酸化窒素(NO)の吸着性はあるものの、酸化性が低い。また、酸化性があっても、二酸化窒素(NO₂)の形態で脱硝しにくい等の性状となっている。

これは、原料用活性炭素繊維表面に残存するカルボニル基、カルボキシル基等の含酸素基やN、S含有基等が多量なためである。

そこで、原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で熱処理すると、原料用活性炭素繊維表面の基が分解脱離し、活性点が調整されると共に親水性基である含酸素官能基を分解し、NOの吸着、NO₂の脱離を阻害する水(H₂O)の吸着サイトを減少させ、NO酸化活性を向上させることができる。

このように熱処理した活性炭素繊維を用いると、排ガス中の一酸化窒素(NO)が吸着し、O₂によって酸化されて、二酸化窒素(NO₂)となる。

該二酸化窒素(NO₂)を活性炭素繊維上にそのまま吸着した状態で除去するか、あるいは、二酸化窒素(N

O₂)で排出されたところで水に吸収させて硝酸水溶液の形で除去するか、もしくはアルカリ水溶液に吸収させることにより、窒素酸化物は回収除去され、脱硝が可能となる。

以上述べたように、本発明によれば、窒素酸化物及び硫黄酸化物を含有する排ガスから熱処理活性炭素繊維を用いることにより、150℃以下の低温条件でガス処理することができる。

よって、現在使用されている脱硝装置及び脱硫装置の代替として使用するか、又は現状より脱硝性能又は脱硫性能を向上する必要がある場合には、本システムを追加して設けることにより、さらに処理能力が向上する。

また、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維及び脱硫方法によれば、大量の水を用いることなく、すなわち、乾式で高効率で脱硫を行うことができる。特に、ピッチ系の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維を用いた場合には、熱処理の温度条件によってはSO₂除去率を100%にすることも可能である。

また、図16に示すように、本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維の表面上に吸着されたSO₂は、ガス中の酸素により酸化されてSO₃となり、さらにこれがガス中の水分により硫酸となり、その表面から洗い流されていくこととなる。すなわち、硫黄酸化物を含有する排ガスから熱処理活性炭素繊維を用いることにより、従来では困難であった排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度を5ppm以下に低減することができると同時に、硫黄分を硫酸(特に濃硫酸)として回収することができる。

さらに、本発明によれば、熱処理活性炭素繊維上で酸化された窒素酸化物は吸収塔において硝酸あるいは硝酸塩にすることで連続的に処理できる。また、従来のV₂O₅触媒を用いた選択接触還元による脱硝と組み合わせ、熱処理活性炭素繊維により深度脱硝させることで従来は困難であった排ガス中の窒素酸化物濃度を1ppm以下に低減することができた。

このような本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維及び脱硫方法、並びに脱硝反応用熱処理活性炭素繊維及び脱硝方法は、特に重油、石炭などの燃焼機器(ボイラ、火力発電所など)、硫酸製造プラント、硝酸製造プラント、金属処理工場・施設、製紙工場、トンネル内から発生する硫黄酸化物や窒素酸化物の除去に好適に利用することができる。

図面の簡単な説明

図1は、従来に係る排煙処理システムの概略図である。

図2は、高温処理前の活性炭素繊維と本発明の活性炭素繊維の表面状態を示す模式図である。

図3は、ピッチ系活性炭素繊維の熱処理温度と脱硫率との関係を示す図である。

図4は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の熱処理温度と脱硫率との関係を示す図である。

図5は、本発明に係る実施の形態例の高深度脱硫方法のシステム概略図である。

図6は、窒素酸化物と活性炭素繊維との反応時間の関係を示す図である。

図7は、ピッチ系炭素繊維の熱処理温度と脱硝率との関係を示す図である。

図8は、ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維の熱処理温度と脱硝率との関係を示す図である。

図9は、本発明に係る実施の形態例の脱硝方法のシステム概略図である。

図10は、本発明に係る実施の形態例の脱硝方法のシステム概略図である。

図11は、本発明に係る排煙処理システムの第1の実施の形態例を表す概略図である。

図12は、一酸化窒素の二酸化窒素(NO_2)への酸化性能図である。

図13は、二酸化硫黄(SO_2)の三酸化硫黄(SO_3)への酸化特性図である。

図14は、本発明に係る排煙処理システムの第2の実施の形態例を表す概略図である。

図15は、本発明に係る排煙処理システムの第3の実施の形態例を表す概略図である。

図16は、本発明の活性炭素繊維の表面で SO_2 が除去される様子を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところを明確にする。

実施例1

原料用活性炭素繊維としてピッチ系活性炭素繊維(「OG-20A」、大阪瓦斯株式会社製)を用い、これを窒素雰囲気中400~1400℃の温度範囲で1時間焼成することにより、本発明の熱処理活性炭素繊維を得た。

次いで、得られた熱処理活性炭素繊維を脱硫反応に用い、脱硫性能を調べた。

脱硫反応は、 SO_2 100ppm、 O_2 5vol%、水分10vol%及び残部 N_2 からなるガスを用いた。また、装置として固定床流通式装置を用い、活性炭素繊維重量当たり1.0g・min/mlとし、温度30℃で上記ガスを流通させた。装置出口ガス中の SO_2 濃度をFPD検出器型ガスクロマトグラフにより測定し、 SO_2 除去率を算出した。脱硫反応開始15時間後の結果を図3に示す。

図3に示すように、熱処理温度でその活性が異なっている。

本発明で、熱処理温度が600~1200℃が有効と判定し、該温度において加熱処理した活性炭素繊維を用い、二酸化硫黄(SO_2)及び三酸化硫黄(SO_3)の酸化触媒性を高め、他の CO 、 CO_2 等の共存ガスの影響を受けずに処理できるようにした。

この結果、低濃度の二酸化硫黄(SO_2)及び三酸化硫黄(SO_3)の除去が可能となるようにした。

比較例1

上記ピッチ系活性炭素繊維を焼成処理しないで用いた以外は、実施例1と同様の方法で脱硫反応に用い、 SO_2 除去率を算出した。その結果、 SO_2 除去率は20%と低い値を示し、十分な SO_2 除去ができなかった。

実施例2

原料用活性炭素繊維としてポリアクリロニトリル系活性炭素繊維(「FE-300」、東邦レーヨン株式会社製)を用い、実施例1と同様の方法で熱処理を施し、それぞれ脱硫反応を行い、 SO_2 除去率を算出した。その結果を図4に示す。

この場合にも熱処理温度でその活性は大きく異なり、本発明において熱処理温度600~1200℃が有効であると判定し、該温度において熱処理した活性炭素繊維を用いて二酸化硫黄(SO_2)、三酸化硫黄(SO_3)を除去できるようにした。

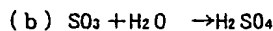
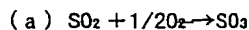
実施例3

図5に本発明の排煙処理システムの実施の形態例を示す。

図5中、符号11はボイラ、12は脱硝装置、13は空気予熱器、14は集塵器、15はガス・ガスヒータ、16は脱硫装置、17は煙突及び18は高深度脱硫装置を各々図示する。

図5に示すように、ボイラ11から排出された排ガスは、脱硝装置12及び脱硫装置16において従来と同様に排ガス中の、窒素酸化物(NO_x)及び硫黄酸化物(SO_x)を除去するようにしている。

その後、高深度脱硫装置18に導かれ、該装置内に充填された600~1200℃の温度範囲にて熱処理を施した活性炭素繊維と接触して、下記化学反応式(a)及び(b)に示す反応が促進され、排ガス中の硫黄酸化物(SO_x)の濃度を5ppm以下に低減することができた。



下記に、本実施の形態例の処理条件を示す。

<処理条件>

a)	ガス条件	温度:50℃
		湿度:100%R.H.(相対湿度)
b)	脱硫塔	SO_x の濃度:120ppm
		流量:50m ³ /h
c)	脱硫後ガス	活性炭素繊維 OG-20A
		触媒量:0.5kg
d)	脱硫後ガス	SO_x の濃度:5ppm

なお、この硫黄酸化物(SO_x)を除去の場合に、上記高深度硫酸塔18内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硫酸の代わりに硫酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記高深度硫酸塔18内に充填する熱処理活性炭素繊維は、石炭・石油化学の残差として出るピッチを熔融紡糸して得たピッチ系炭素繊維を還元雰囲気条件

で焼成してなるものである。

本実施の形態例では、上記ピッチ系炭素繊維として、大阪瓦斯株式会社製のピッチ系活性炭素繊維「OG-20A」（商品名）を用い、還元雰囲気下で約1100℃で1時間焼成したものを用い、コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いた。

また、熱処理活性炭素繊維として、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維のものを使用した場合でも、上記と同様に排ガス中の硫酸化合物（SOx）の濃度を5ppm低下に低減することができた。

実施例4

原料用活性炭素繊維として、石炭・石油化学の残渣として出るピッチを熔融紡糸して得たピッチ系活性炭素繊維（大阪瓦斯株式会社製「OG-5A」（商品名））と、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル（PAN）系活性炭素繊維（東邦レーヨン株式会社製の「FE-300」（商品名））を用い、窒素雰囲気下400～1400℃で1時間熱処理することで活性炭素触媒を得た。

次に、上記得られた熱処理活性炭素繊維を用いてNOの酸化活性を試験した。

なお、比較として熱処理していないピッチ系、PAN系炭素繊維についても同様に試験した。

固定床流通式反応器を用い、反応温度25℃において、NO=380ppm、O₂=4.0vol%、H₂O=2.5vol%、N₂バランスからなるガスをW/F=1.0×10⁻²g min/mlで流通させた。

出口ガス中のNO、NO₂の分析は化学発光式NOx計により測定し、NOのNO₂への転化率を評価した。

ピッチ系活性炭素繊維にNOガスを導入すると初期にはNOの酸化と共にその吸着能により出口におけるNOx濃度は数10ppm程度である（図6参照）。

NO₂の破過により、出口におけるNO₂濃度が増加し、35時間以降は完全に破過する。

しかし、NOのNO₂への転化率はそれ以降も安定した値を示しており、反応開始後40時間後には定常状態に達する。

図7及び図8に、上記活性炭素繊維原料としてのピッチ系炭素繊維又はポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維の各熱処理温度に対する定常時の脱硝率の関係を示す。

これらの図面に示すように、熱処理温度においてその活性が異なっている。

本発明で、熱処理温度が600～1000℃が有効と判定した。

比較例2.3

ピッチ系活性炭素繊維は熱処理なし（比較例2）は脱硝率は18%で、PAN系炭素繊維についても熱処理なし

（比較例3）では脱硝率は4%であった。

実施例5

図9は窒素酸化物の処理を、熱処理活性炭素繊維を充填したNO酸化反応器について行った場合を示す。

図9中、符号42はNO酸化反応器、41は含有窒素酸化物含有排ガス、43は二酸化窒素吸収塔を各々図示する。

本実施の形態では、NO酸化反応器42は、上述した酸化活性を有する熱処理活性炭素繊維を充填したものであり、導入される含有窒素酸化物含有排ガス41を酸化処理した後に、吸収塔43に導き連続して処理するようにしている。

上記処理において、150℃以下の低温においてガス中の窒素酸化物を連続して処理するとさらに好適である。

上記窒素酸化物の除去システムを、各種燃料を燃焼させるボイラ、ガスタービン、エンジン及び燃焼炉等から排出される排ガス中の窒素酸化物（NOx）の除去に適用することで、処理が容易となる。

実施例6

図10に本発明の排煙処理システムの実施の形態例を示す。

図10中、符号51はボイラ、52は脱硝装置、53は空気予熱器、54是集塵器、55はガス・ガスヒータ、56は脱硫装置、57は煙突及び58は高深度脱硝装置を各々図示する。

図10に示すように、ボイラ51から排出された排ガスは、脱硝装置52及び脱硫装置56において従来と同様に、排ガス中の窒素酸化物（NOx）及び硫酸化合物（SOx）を除去するようにしている。

その後、高深度脱硝装置58に導かれ、該装置58内に充填された600～1000℃の温度範囲にて熱処理を施した活性炭素繊維と接触して、前記（c）及び（d）に示す反応が促進される。

よって、窒素酸化物（NOx）濃度が400ppmの排ガスを、従来と同等に脱硝装置52及び脱硫装置56によって処理した後のNOx濃度が40ppmの場合、上記高深度脱硝装置58に導いて処理することで、排ガス中の窒素酸化物（NOx）の濃度を1ppm以下に低減することができた。

下記に、本実施例の形態例の処理条件を示す。

- | | | |
|----|-------|-------------------------|
| a) | ガス条件 | 温度: 50℃ |
| | | 湿度: 60% R. H. (相対湿度) |
| | | NOxの濃度: 40ppm |
| | | 流量: 50m ³ /h |
| b) | 脱硝装置 | 活性炭素繊維 OG 5A |
| | | 触媒量: 8kg |
| c) | 脱硫後ガス | NOxの濃度: 1ppm |

なお、この窒素酸化物（NOx）を除去する場合に、上記高深度脱硝装置58内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硫酸の代わりに硫酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記高深度脱硝装置58内に充填する熱処理活性炭素繊維は、石炭・石油化学の残渣として出るピッチ

を溶融紡糸して得たピッチ系炭素繊維を還元雰囲気の中で焼成してなるものである。

本実施の形態例では、上記ピッチ系炭素繊維として、大阪瓦斯株式会社製のピッチ系活性炭素繊維「OG 5A」（商品名）を用い、還元雰囲気下で約850℃で1時間焼成したものを用い、コルゲート状の成形したものを本実施の形態例では用いた。

また、原料用活性炭素繊維として、高分子材料のポリアクリロニトリル繊維を焼成して炭化して得られるポリアクリロニトリル（PAN）系炭素繊維のものを使用した場合でも、上記と同様に排ガス中の窒素酸化物（NOx）の濃度を1ppm低下に低減することができた。

実施例7

図11に本発明の排煙処理システムの実施の第1の形態例を示す。

図11中、符号61はボイラ、62は集塵器、63はガス・ガスヒータ、64は酸化塔、65は硝酸塔及び66は脱硫塔を各々図示する。

図11に示すように、ボイラ61等の出口に集塵器62を設け、該集塵器62を通過した排ガスは、ガス・ガスヒータ63でガス温度を90℃程度まで低減し、しかも排ガスの相対湿度を80%以下、好ましくは60%以下とし、その排ガスを酸化塔64内に導く。

この酸化塔64内には、コルゲート状とした熱処理活性炭素繊維が充填されており、排ガス中の窒素酸化物（NOx）を酸化して二酸化窒素（NO₂）、五酸化二窒素（N₂O₅）とし（上記「c」）、次いで、硝酸塔65内で二酸化窒素（NO₂）、五酸化二窒素（N₂O₅）を含有する排ガスを水と反応させて、硝酸を生成し（上記「d」）、排ガス中の窒素酸化物（NOx）を除去するようにしている。

また、一方上記硝酸塔65内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応させることにより、硝酸として処理する代わりに、硝酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

その後、上記窒素酸化物（NOx）が除去された排ガスは、当該硝酸塔65内で加湿され、ガス中の湿度を100%以上とした後、さらに、コルゲート状とした熱処理活性炭素繊維を充填した脱硫塔66内に送られ、ここで硫黄酸化物（SOx）を酸化して三酸化硫黄（SO₃）とし（上記「a」）、次いで、水と反応させて硫酸として（上記「b」）、窒素酸化物（NOx）が除去された排ガス中の硫黄酸化物（SOx）を除去するようにしている。

その後、ガス・ガスヒータ63に導かれ、加熱されて煙突から排出される。

なお、排ガスの温度は100℃以下、好ましくは50℃以下の低温としている。

この硫黄酸化物（SOx）の除去の場合も、上記窒素酸化物（NOx）の除去と同様に、上記脱硫塔66内において、水の代わりに水酸化ナトリウム等の水溶液で反応さ

せることにより、硫酸の代わりに硫酸ナトリウム等の塩類として回収することもできる。

ここで、上記硝酸塔65及び脱硫塔66内に充填する熱処理活性炭素繊維とは、ピッチ系活性炭素繊維を非酸化雰囲気の中で焼成してなるものであるが、窒素酸化物（NOx）処理用の場合には、約850℃で一時間焼成したものを用い、一方の硫黄酸化物（SOx）処理用の場合には、約1100℃で一時間焼成したものを用い、各々コルゲート状に成形したものを本実施の形態例では用いているが、本発明はこれに限定されるものではない。

図12は、一酸化窒素の二酸化窒素（NO₂）への酸化性能を示す。図12に示すように、安定して80%以上の高性能が得られる。

また、図13は二酸化硫黄（SO₂）の三酸化硫黄（SO₃）への酸化特性を示す。図13に示すように、安定して95%以上の高性能が得られる。

実施例8

図14には、本発明の排煙処理システムの実施の第2の形態例を示す。

図14に示すように、ボイラ71等の出口には脱硝装置72を設け該脱硝装置72の出口に空気予熱器73を設置し、排ガス温度を130℃程度まで低減するようにしている。

本実施の形態例では、従来の脱硝装置72によって脱硝処理を行った後、さらに実施例7で示した熱処理活性炭素繊維による脱硝、脱硫システムによって、排ガス中の窒素酸化物（NOx）の深度処理及び硫黄酸化物の除去を行うものである。

図14に示すように、高温処理による脱硝装置72によって脱硝処理を行った後、上記空気予熱器73を通過した排ガスは、集塵器74で集塵された後、ガス・ガスヒータ75でさらに温度を90℃程度まで低減して、第1の実施の形態例と同様に、その排ガスをコルゲート状に成形した熱処理活性炭素繊維を充填した酸化塔76で処理することにより、排ガス中の残りの窒素酸化物（NOx）を酸化し、次いで、硝酸塔77で二酸化窒素（NO₂）、五酸化二窒素（N₂O₅）を含有する排ガスを水と反応させて、硝酸を生成し、窒素酸化物（NOx）を除去するようにしている。

これにより、従来より使用されている脱硝装置に接続して、脱硝性能をさらに向上させることができ、さらに処理能力が向上する。

なお、同様にして従来の脱硝装置を備えたシステムに対しても本システムを接続することにより、脱硫性能をさらに向上させることができる。

実施例9

図15に本発明の排煙処理システムの実施の第3の形態例を示す。

図15に示すように、ボイラ排ガスが集塵器84で集塵された後、ガス・ガスヒータ85でさらに温度を90℃程度まで低減した後、再度、冷却塔88に送られ、ここで加湿冷却され排ガス温度を50℃以下とすると共に、湿度を100

%以上とし、その低温高湿の排ガスをコルゲート状に成形した熱処理活性炭素繊維を充填した脱硫塔89内に送り、ここで硫黄酸化物(SO_x)を硫酸又は硫酸塩として回収するようにしている。

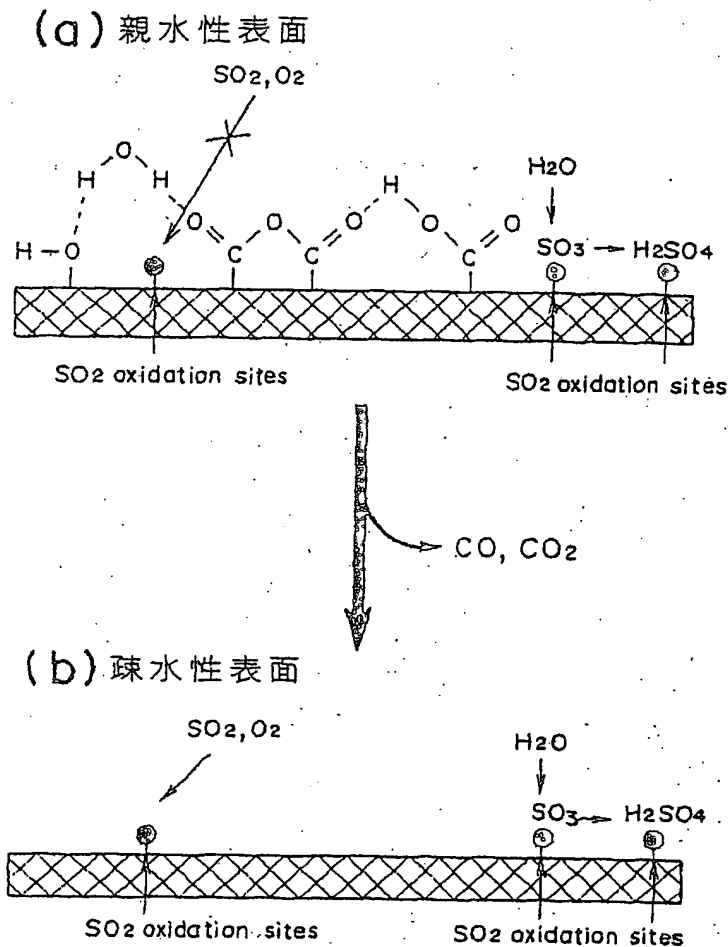
本実施の形態例では、脱硫塔89で該硫黄酸化物(SO_x)を酸化し、水と反応させて、硫酸を生成し、硫黄酸化物(SO_x)を除去するようにしている。

この硫黄酸化物(SO_x)を除去した排ガスは、再び、冷却塔であるガス・ガスヒータ85に送られ、ここで90℃

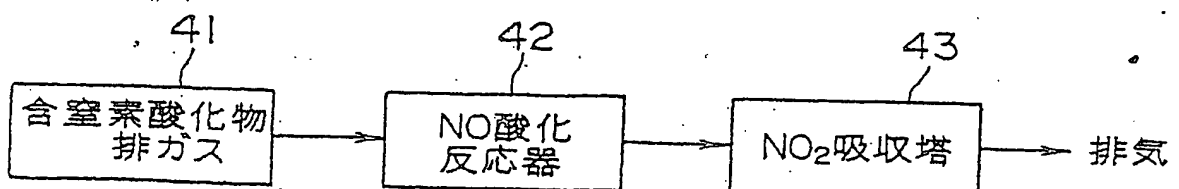
程度まで排ガス温度を上昇して、熱処理活性炭素繊維を充填した脱硝塔86内において、排ガス中の1窒素酸化物(NO_x)を酸化して二酸化窒素(NO_2)とし、硝酸塔87で硝酸として窒素酸化物を除去するようにしている。

本実施例において、脱硫塔89に排ガスを導入する前に冷却塔88でガス温度を冷却することで相対湿度を制御しているが、冷却塔88を省き、ガスを冷却することなく水蒸気を添加するなどして相対湿度を制御することも可能である。

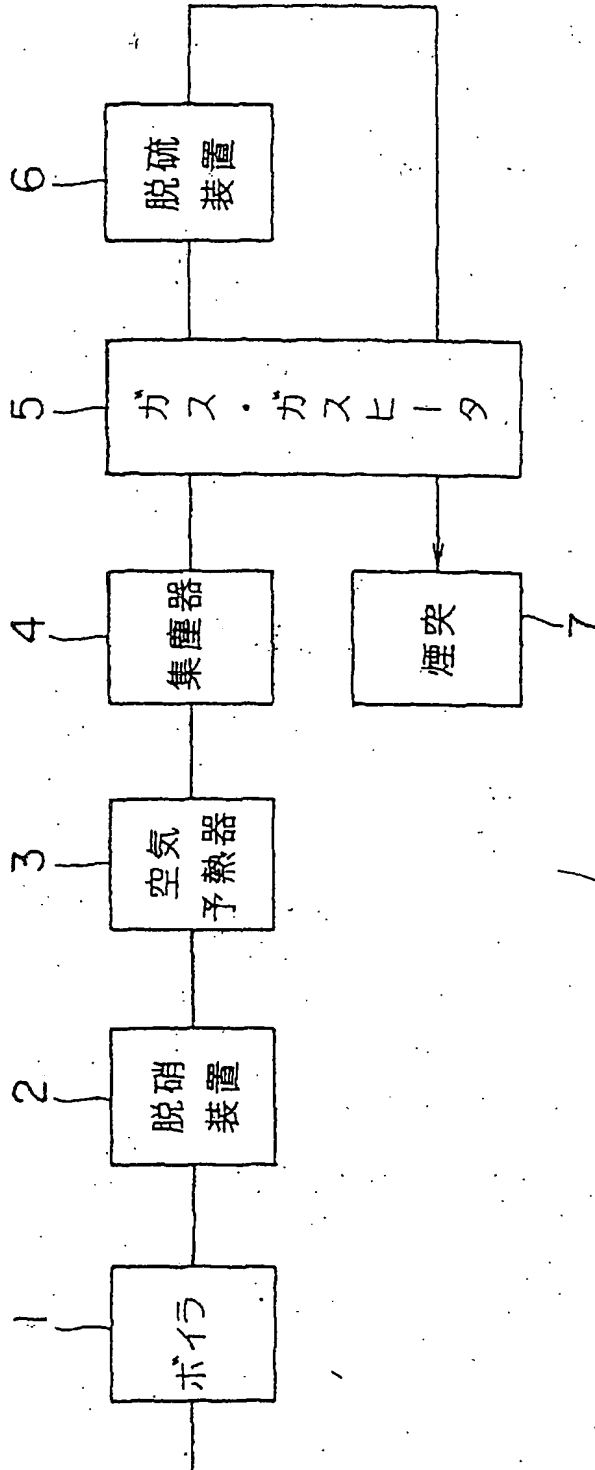
【第2図】



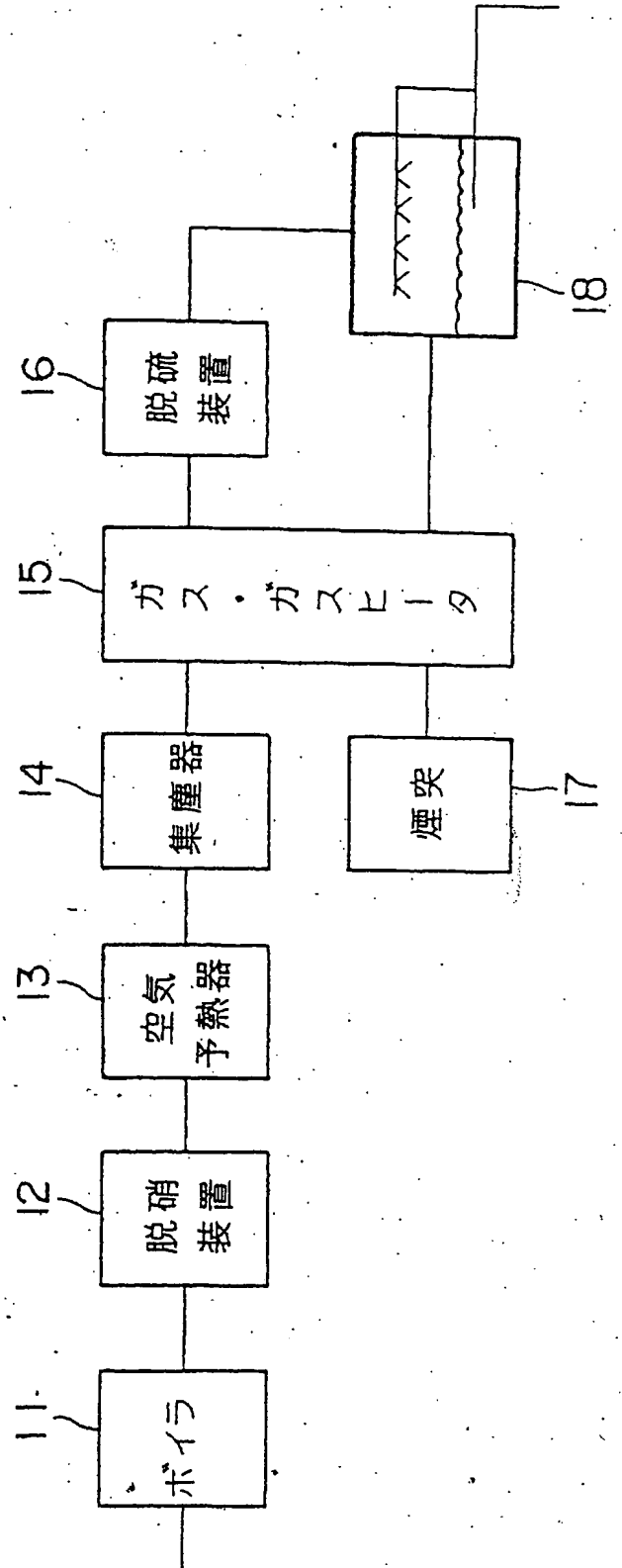
【第9図】



【第1図】

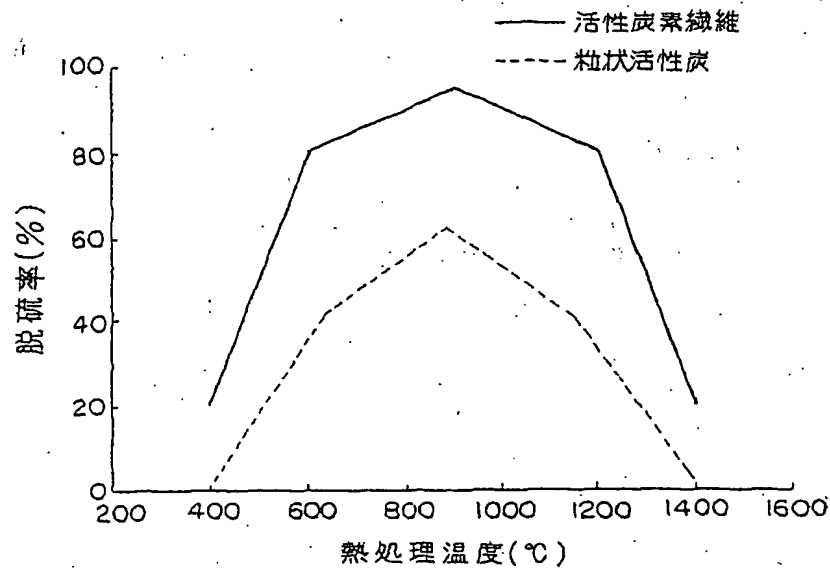


【第5図】

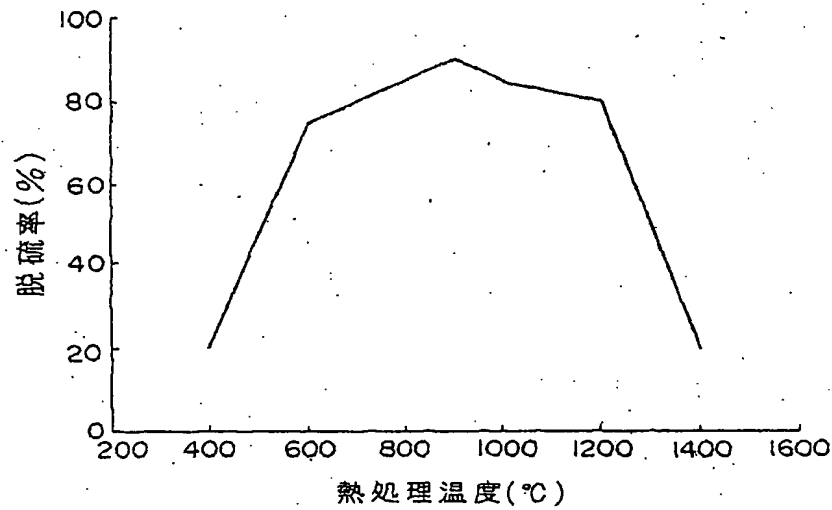


高深度脱硫装置

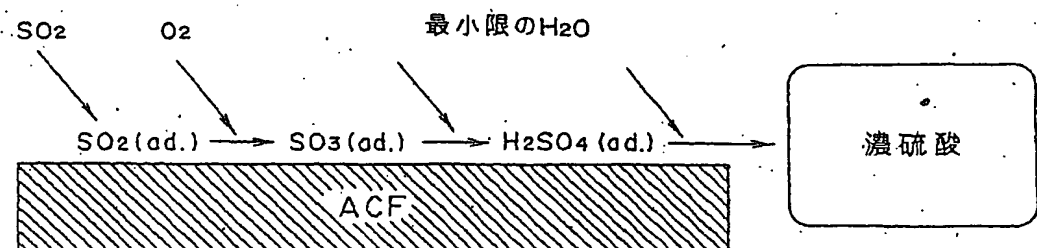
【第3図】



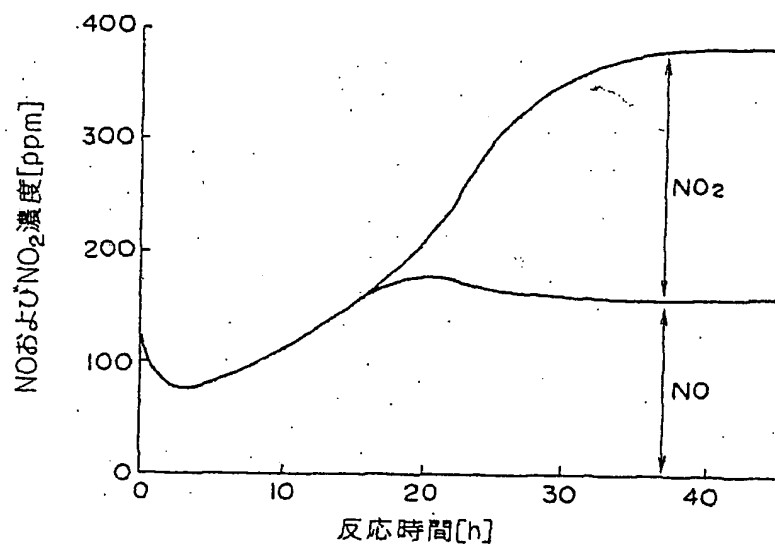
【第4図】



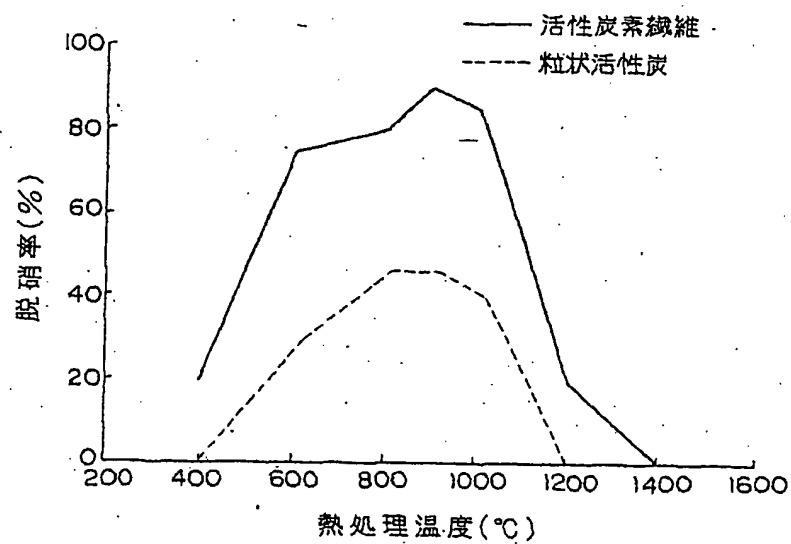
【第16図】



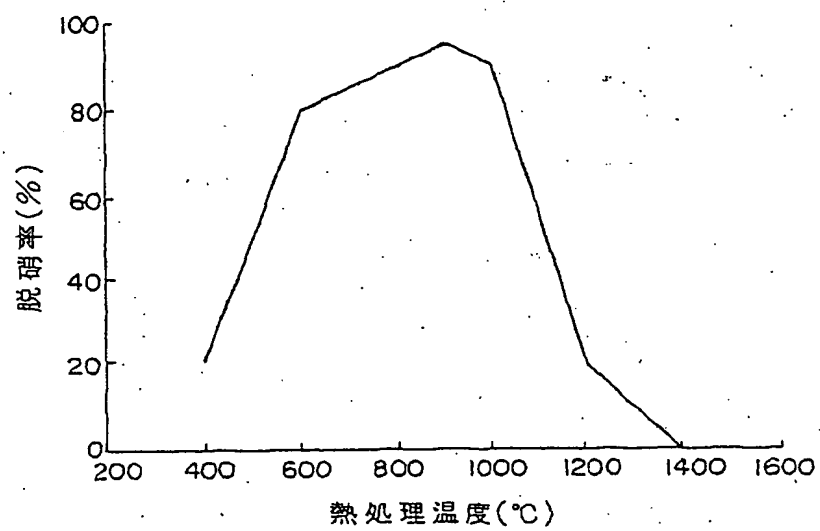
【第6図】



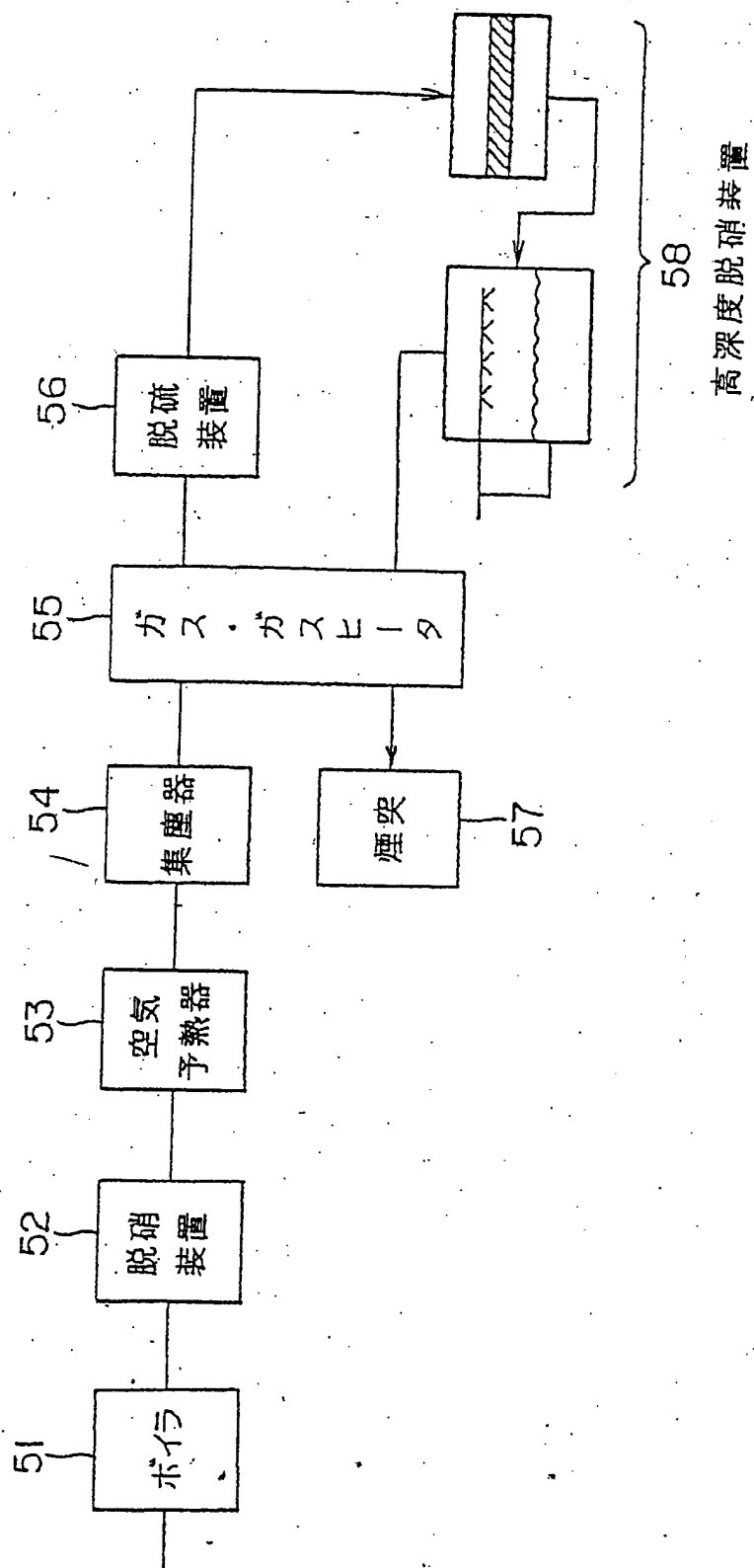
【第7図】



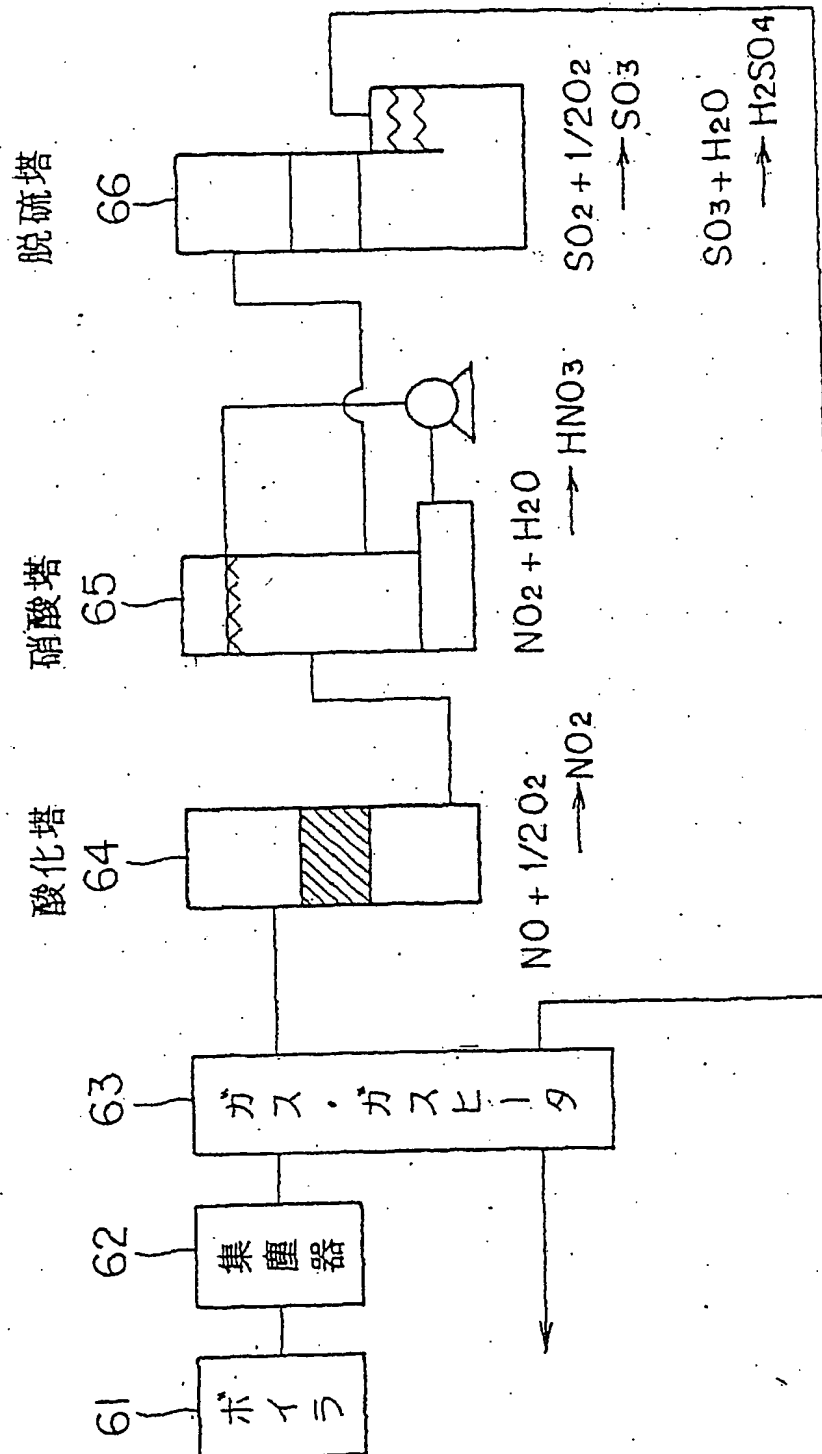
【第8図】



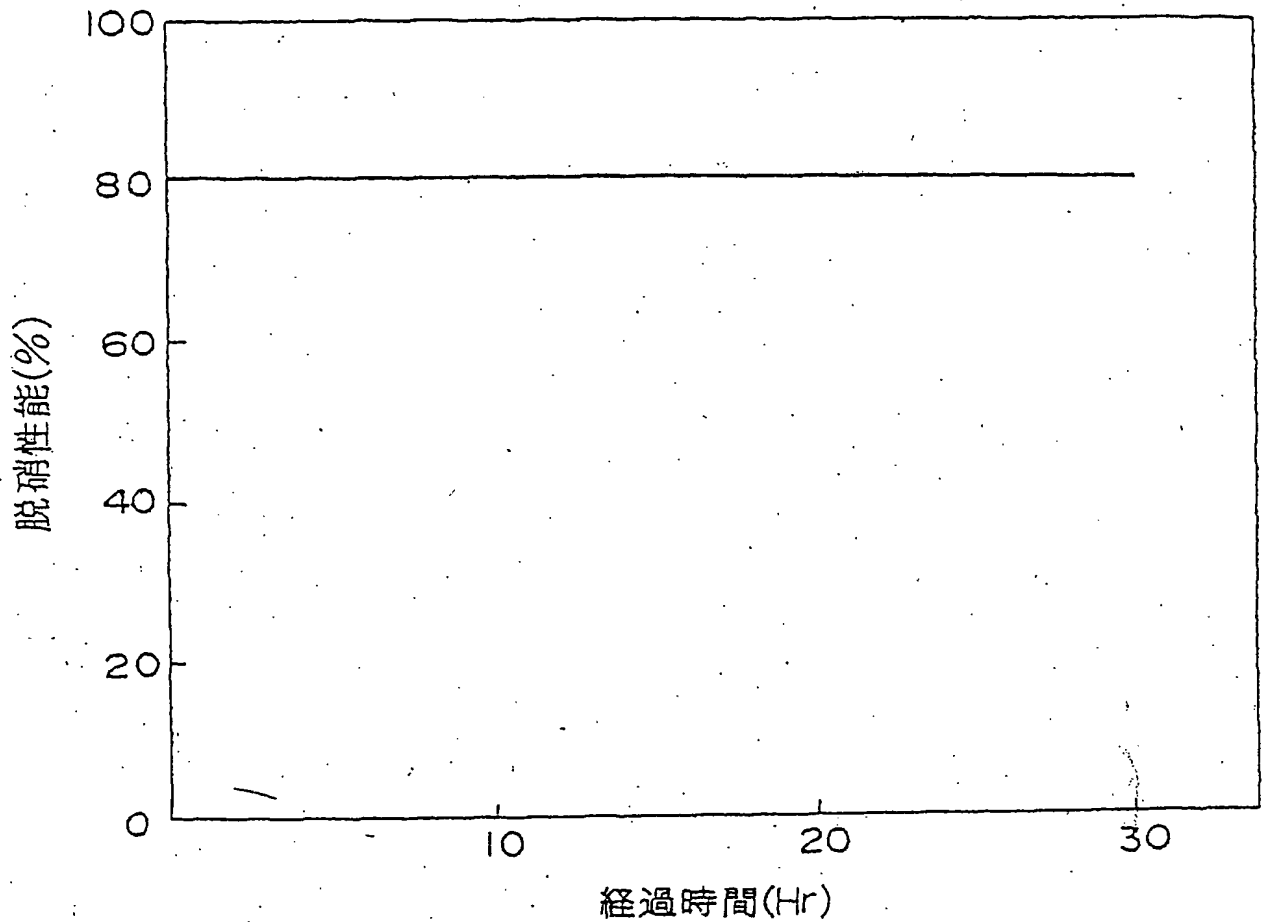
【第10図】



【第11図】



【第12図】

NOのNO₂への酸化性能

条件

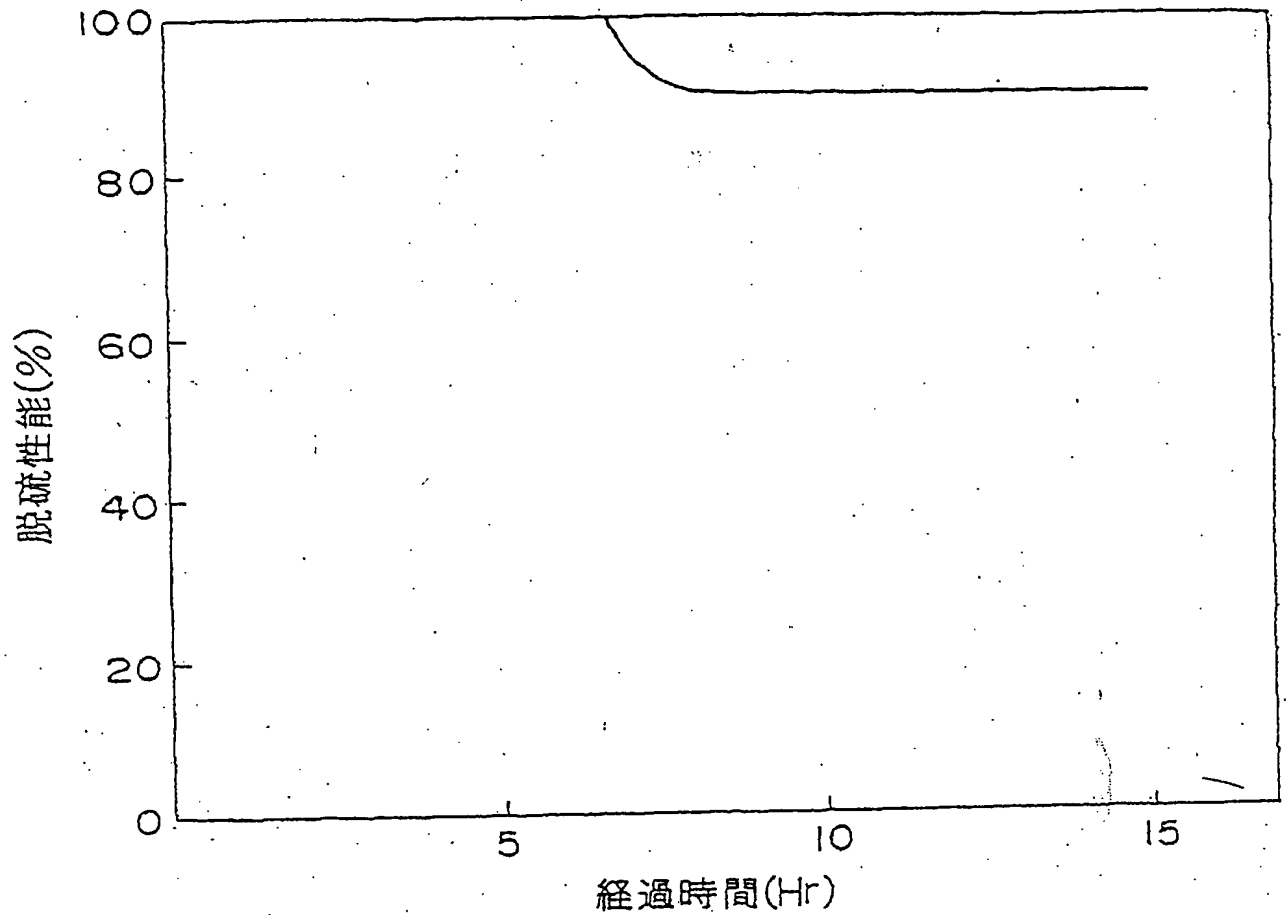
排ガス温度 25℃

排ガス組成

NO : 380ppm

O₂ : 4.0%H₂O : 相対湿度60% $W/F = 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$

【第13図】

SO₂のSO₃への酸化性能

条件

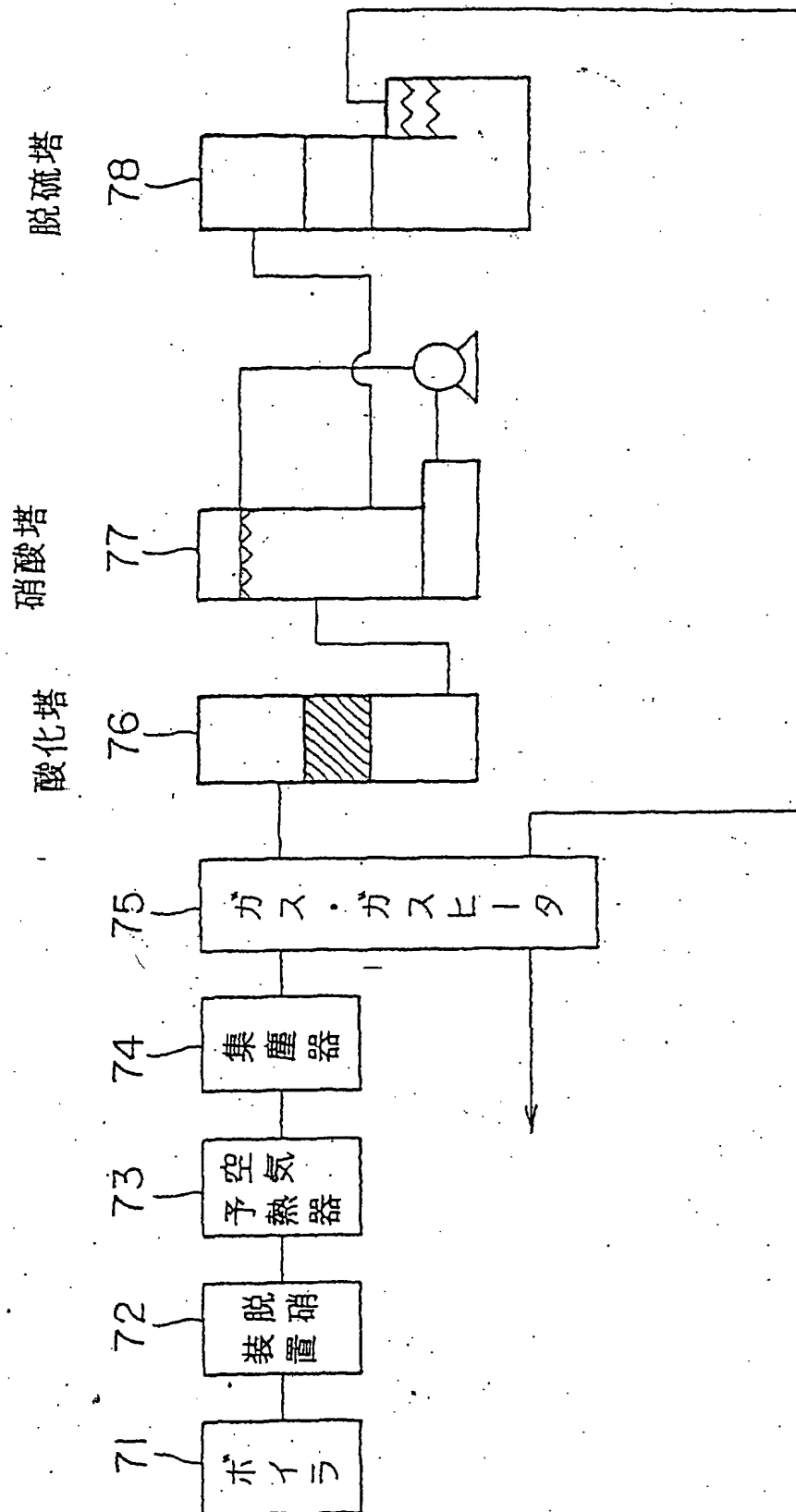
排ガス温度 30℃

排ガス組成

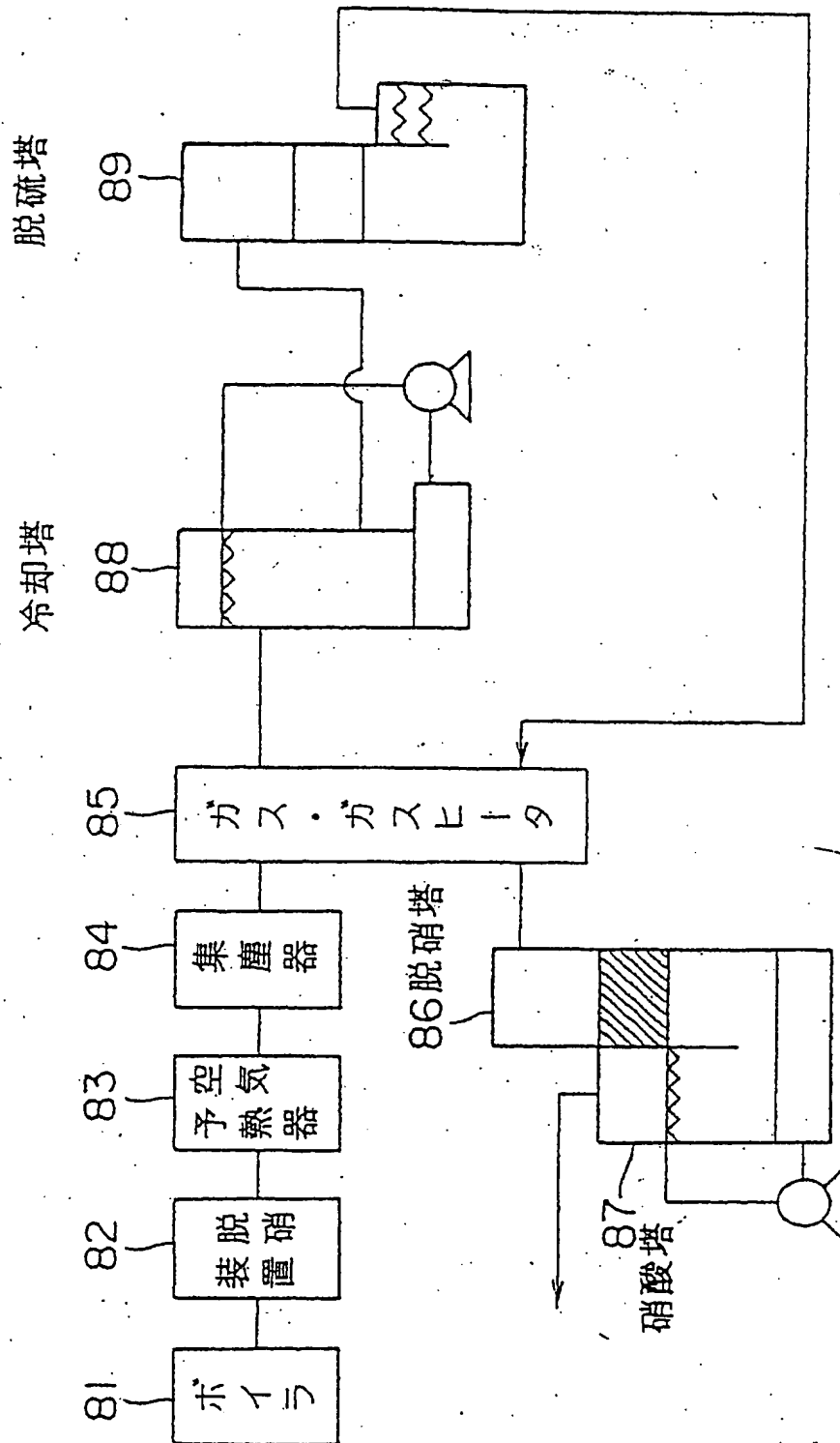
SO₂ 500ppmO₂ 5vol%H₂O 10vol%

$W/F = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{ml}^{-1}$ (W/Fは活性炭素繊維の
充填量を処理量で割った値)

【第14図】



【第15図】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平7-285664
 (32)優先日 平成7年11月2日(1995. 11. 2)
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (31)優先権主張番号 特願平7-285666
 (32)優先日 平成7年11月2日(1995. 11. 2)
 (33)優先権主張国 日本(JP)
 (72)発明者 瀬戸口 稔彦
 長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号
 三菱重工業株式会社 長崎研究所内
 (72)発明者 小林 敬古
 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
 三菱重工業株式会社内
 (72)発明者 嘉数 隆敏
 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
 大阪瓦斯株式会社内

(72)発明者 吉川 正晃
 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1番2号
 大阪瓦斯株式会社内

(56)参考文献 特開 昭53-120674(JP, A)
 特開 平5-154353(JP, A)
 特開 平6-79176(JP, A)
 特開 昭61-86929(JP, A)
 特開 平5-76753(JP, A)
 特開 昭63-20023(JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, DB名)

B01J 21/00 - 38/74

B01D 53/86

B01D 53/94

B01D 53/34

JICSTファイル(JOIS)



副
本

特許異議申立書

平成14年10月 1日

(23,700 円)

特許庁長官 太田 信一郎 殿



1 特許異議の申立てに係る特許の表示

特許番号 3 2 7 2 3 6 6 号

請求項の表示 全請求項（請求項の数15）

2 特許異議申立人

識別番号 0 0 0 0 0 3 2 8 5

住 所 神奈川県横浜市鶴見区鶴見中央2丁目12番1号

名 称 千代田化工建設株式会社

3 代理人の住所・氏名

〒100-0005

東京都千代田区丸の内3-2-3 富士ビル602号室

電 話 (3 2 1 3) 1 5 6 1 (代表)

FAX (3 2 1 4) 0 9 2 9

(6444) 弁理士 岡 部 正 夫



異議2002- 72429

同 上

(8517) 弁理士 加 藤 伸 晃



同 上

(A670) 弁理士 産 形 和 央



同 上

(9694) 弁理士 白 井 伸 一



同 上

(9188) 弁理士 藤 野 育 男



同 上

(A149) 弁理士 越 智 隆 夫



同 上

(9668) 弁理士 本 宮 照 久



同 上

(A280) 弁理士 高 梨 憲 通



同 上

(A435) 弁理士 朝 日 伸 光



同 上

(A740) 弁理士 高 橋 誠 一 郎



同 上

(A618) 弁理士 吉 澤 弘 司



4 申立ての理由

1. 本件の請求項1ないし15項に係る特許発明（以下、本件発明という。）は、本件発明に係る特許出願の優先権主張の日前に頒布された刊行物に記載された発明であるか、あるいは、これらの刊行物に記載された発明に基づいて当業者が容易になしえた発明であるので、以下に詳述するように、特許法第29条第1項第3号および同法同条第2項の規定に該当し、本件特許は、取り消されるべきものである。

2. 本件特許が取り消されるべき理由は、「3」以下に詳述してあるが、まとめておくとつぎのようである。

①請求項1ないし請求項4に係る発明は、甲第2号証または甲第3号証の刊行物に記載された発明である。

②請求項5に係る発明は、甲第4号証と甲第2号証ないし甲第3号証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

③請求項6ないし請求項8に係る発明は、甲第5号証に記載された発明である。

④請求項9に係る発明は、甲第6号証と甲第7号証を参酌すれば甲第5号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

⑤請求項10に係る発明は、甲第7号証を参酌すると甲第6号証および甲第5号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

⑥請求項11に係る発明は、甲第5号証および甲第7号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

⑦請求項12および請求項13に係る発明は、周知の脱硝脱硫方法で、その脱硫工程において甲第2号証あるいは甲第3号証に記載の方法を適用するとともにその生成する硫酸の回収方法として甲第4号証などで周知の石灰－石膏法による回収方法を適用したに過ぎず、また脱硝工程には甲第6号

証および甲第5号証と甲第7号証から容易の工程を適用したに過ぎないものであるから、これらの周知方法を前提として、これら甲号各証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

⑧請求項14に係る発明は、前記⑦とまったく同じ証拠と理由により、周知方法を前提として、甲号各証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

⑨請求項15に係る発明は、周知方法を前提として、上記⑦とまったく同じ証拠と理由に加え、甲第2号証や甲第3号証、あるいは甲第2号証や甲第3号証を参酌すると甲第10号証などの甲号各証それぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

3. 本件発明

3. 1 出願の経緯

本件発明に係る特許出願は、平成7年6月28日、平成7年10月17日、平成7年10月20日、平成7年11月2日、および平成7年11月2日にそれぞれした特許出願に基づく優先権を主張して、平成8年6月27日に国際特許出願をされたものであり、この特許出願に係る発明は、平成14年1月25日に特許第3272366号として設定登録がされたものである。

3. 2 本件発明

本件発明は、特許第3272366号（甲第1号証）の特許請求の範囲の請求項1ないし請求項15に記載されたとおりのものである。

ここで、請求項1ないし請求項3に係る発明は脱硫用活性炭素繊維の発明であり、請求項4および請求項5に係る発明は脱硫方法の発明であり、請求項6ないし請求項8に係る発明は脱硝用活性炭素繊維の発明であり、請求項9ないし請求項11に係る発明は脱硝方法の発明であり、請求項12ないし請求項15に係る発明は排ガス処理システムの発明である。

そこで、主な請求項に係る発明を記載しておくこととする。

「請求項1」

原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で600～1200℃で熱処理する

ことにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硫用熱処理活性炭素繊維。

「請求項 4」

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維に、 SO_2 、水分、および酸素を含有するガスを接触させることを特徴とする脱硫法。

「請求項 5」

石灰－石膏法による脱硫装置の後流側で、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維を用いて硫黄酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硫法。

「請求項 6」

原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硝用熱処理活性炭素繊維。

「請求項 9」

選択接触還元法（SCR）による脱硝処理の後流側で、請求項 6 ないし請求項 8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて窒素酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硝方法

「請求項 12」

窒素酸化物（ NO_x ）および硫黄酸化物（ SO_x ）を含有する排ガスから請求項 1～3 のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維および請求項 6～8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて、上記窒素酸化物（ NO_x ）を硝酸又は硝酸塩として回収するとともに、上記硫黄酸化物（ SO_x ）を硫酸又は硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理システム。

「請求項 14」

請求項 12 または請求項 13 記載の排ガス処理システムにおいて、窒素酸化物（ NO_x ）を硝酸又は硝酸塩として回収する際に、相対湿度が 80 % 以下であることを特徴とする排ガス処理システム。

「請求項 1 5」

請求項 1 2 または請求項 1 3 記載の排ガス処理システムにおいて、硫黄酸化物 (SO_x) を硫酸又は硫酸塩として回収する際に、相対湿度が 1 0 0 % 以上であることを特徴とする排ガス処理システム。

4. 請求項 1 ないし請求項 4 について

ここで、請求項 1 ないし請求項 4 に係る発明の概略を記載しておくこととする。

「請求項 1」

原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で 6 0 0 ~ 1 2 0 0 °C で熱処理することにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硫用熱処理活性炭素繊維。

そして、請求項 2 に係る発明は、原料用活性炭素繊維をポリアクリロニトリル系原料用活性またはピッチ系原料用活性炭素繊維と特定し、請求項 3 に係る発明は、非酸化雰囲気を窒素ガス雰囲気と特定し、請求項 4 に係る発明は、上記の脱硫用熱処理活性炭素繊維に、 SO_2 、水分、および酸素を含有するガスと接触させる脱硫方法の発明である。

これに対して、「Langmuir」第 8 巻第 9 号 (1 9 9 2 年) 2 2 9 0 頁 ~ 2 2 9 4 頁 (甲第 2 号証) には、「ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維の高温下での熱処理による SO_2 除去作用の顕著な増加」と題する論文が掲載され、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維の高温熱処理と SO_2 の吸着・酸化による除去との関係などが開示されている。

ここでは、この活性炭素繊維が、4 2 3 ~ 1 2 7 3 K (1 5 0 ~ 1 0 0 0 °C) で窒素雰囲気下で 1 時間熱処理されたものであること、この熱処理は、その反応性を変える温度領域において、酸素官能基が分解し、 CO_2 と CO を形成することとなること、 SO_2 の除去は、固定床流通反応装置で行われ、反応ガスの組成は、 SO_2 が 1 0 0 0 p p m、酸素 5 %、水分 1 0 %、窒素が残部であるなどが記載されている。

そうすると、この甲第2号証には、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維を非酸化雰囲気中、すなわち窒素雰囲気中で150～1000℃で熱処理したものを使用して脱硫した発明が開示されているから、請求項1ないし請求項3に係る発明の脱硫用熱処理活性炭素繊維は、甲第2号証の刊行物に記載された発明ということになる。

ただ、請求項1には、「表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された」という表現がなされているが、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維を非酸化雰囲気中とどちらも同様な温度で熱処理しているから、活性炭素繊維としてはまったく相違するところがない。そして、この甲第2号証には活性炭素繊維の熱処理によって酸素官能基が分解し、CO₂とCOを形成することとなることが明記されているから、このように記載したところで何の意味もない。さらに、CO/CO₂ガスの発生によって表面状態を特定しているが、しかし官能基を別に特定したわけでもないし、疎水性を測定した(定量化した)わけでもなく、単なる推測に過ぎないものである。

なお付け加えると、甲第1号証の本件特許明細書には、第5欄25行以下で「上記の原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で熱処理する。非酸化雰囲気とは不活性ガスと還元雰囲気の両者を含む。雰囲気ガスとしては……特に窒素ガス…等を用いるのが好ましい。…(中略)…処理温度は原料用活性炭素繊維表面を疎水化できる温度であればよく……通常は600～1000℃程度の範囲内で……この熱処理により本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維を得ることができる。」

と記載され、さらに、具体例で、たとえば実施例1で

「ピッチ系活性炭素繊維を用い、これを窒素雰囲気中400～1400℃の温度範囲で1時間焼成することにより、本発明の熱処理活性炭素繊維を得た。」と記載し、さらに実施例2で

「原料用活性炭素繊維としてポリアクリロニトリル系活性炭素繊維を用い、実施例と同様の方法で熱処理を施し、それぞれ脱硫反応を行った」ことが記載されているから、請求項1でいう熱処理活性炭素繊維というのは、単に熱処理することにより得られる活性炭素繊維に過ぎないから、熱処理温度が一致

するものである以上、請求項1でいう熱処理活性炭素繊維と甲第2号証の刊行物で使用している熱処理活性炭素繊維とはまったく同一のものであるということになる。

また、処理したガスも、 SO_2 、水分および酸素を含有するガスであるから、請求項4に係る脱硫方法の発明も、この甲第2号証の刊行物に記載された発明であることとなる。

したがって、請求項1ないし請求項4に係る特許発明は、特許法第29条第1項第3号の規定に該当し、取り消されるべきものである。

同様に、「触媒」第3巻第2号（1990年）105頁～108頁（甲第3号証）には、「活性炭の構造と排煙脱硫能」と題する論文が記載されている。

ここでは4種類のポリアクリロニトリル系活性炭素繊維と活性炭の排煙脱硫能を研究したところ、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維が特異的に高性能を示し、脱硫能は試料の表面積とは相関がなく、表面の化学構造の表面官能基の窒素含有率が高く、酸素含有率が低いものが高い脱硫性能を示すとされていること、ポリアクリロニトリル系活性炭素繊維は、 $150\sim 1000^\circ\text{C}$ で窒素気流中で熱処理したものであること、また、熱処理により CO_2 と CO が発生し、とくに比較的低温で分離脱離するカルボキシル基等は脱硫を妨害していると考えられること、さらに処理したガスの組成も SO_2 を1000ppm、酸素を5%、水分を10%、窒素が残部よりなるガスであることなどが記載されている。

そうすると、甲第2号証の刊行物の場合と同じ理由により、請求項1ないし請求項4に係る発明は、甲第3号証に記載された発明であり、特許法第29条第1項第3号の規定に該当し、取り消されるべきものである。

5. 請求項5について

請求項5に係る発明は、以下に記載のようなものである。

「請求項 5」石灰－石膏法による脱硫装置の後流側で、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維を用いて硫黄酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硫方法。

これに対して、特開平 7－2 4 1 4 4 1 号公報（甲第 4 号証）には、

「「請求項 1」亜硫酸ガス、酸素及び水蒸気を含むガスを被処理ガスとして用いる脱硫方法において、(i) 被処理ガス中の亜硫酸ガス濃度が 1 0 0 vol ppm 以下であること、(ii) 被処理ガスを活性炭層を通過させ、その活性炭層中に……希硫酸を生成させること、(iii) 活性炭層から……生成した希硫酸分を連続的に分離すること、(iv) 活性炭層を形成する活性炭の接触硫酸化速度 R が……以上であること、(v) 被処理ガスを活性炭層を通過させることにより得られる被処理ガスの接触脱硫率 Y が少なくとも 8 0 % であることを特徴とする亜硫酸ガスを低濃度で含むガスの脱硫方法。」とさらに、

「「請求項 5」石灰石の水性スラリー液と亜硫酸ガスとを反応させる中和工程と、その中和物を酸化して石膏を生成させる酸化反応工程を行わせる湿式石灰石－石膏法排煙脱硫装置から排出される脱硫処理ガスを、請求項 1 または 2 の方法で 2 次脱硫するとともに、この 2 次脱硫処理に際して活性炭層から分離された希硫酸を前記排煙脱硫装置における酸化反応工程部に導入することを特徴とする脱硫方法。」

などの脱硫方法が開示されており、ここでは、活性炭を使用した高深度脱硫方法が石灰－石膏法による脱硫装置の後流側で行われるものであることが記載されている。

この甲第 4 号証に開示された高深度脱硫方法は（石灰－石膏法による脱硫装置の後流側で）活性炭を使用するのに対し、請求項 5 に係る発明は（石灰－石膏法による脱硫装置の後流側で）活性炭素繊維を使用する点で相違している。

しかしながら、甲第 4 号証の [0 0 0 4] 欄には活性炭素繊維の使用が従来検討されてきたが、活性炭による脱硫試験は試みられていなかったところから、[0 0 0 5] 欄や [0 0 0 6] 欄で活性炭による脱硫方法を試験して発明に至

ったものであることが経緯として記載されている。

このようにしてみると、甲第4号証の発明は、活性炭素繊維による高深度脱硫方法とは別に活性炭による高深度脱硫方法の可能性を探ったに過ぎないから、当業者にとって、甲第2号証および甲第3号証に開示された特定の高温処理したポリアクリロニトリル系活性炭素繊維を使用して高深度脱硫方法を行うことはきわめて容易になしえた発明である。そして、この高温処理した活性炭素繊維が脱硫効果に優れたものであることも甲第2号証及び甲第3号証に記載されている。

したがって、請求項5に係る発明は、甲第4号証と甲第2号証ないし甲第3号証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものであり、特許法第29条第2項の規定に該当し、取り消されるべきものである。

6. 請求項6ないし請求項8について

請求項6に係る発明は、以下に記載するようなものである。

「請求項6」原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で600～1000℃で熱処理することにより、表面の含酸素官能基が除去され、表面が疎水化された脱硝用熱処理活性炭素繊維。

そして、請求項7に係る発明は、原料用活性炭素繊維をポリアクリロニトリル系原料用活性またはピッチ系原料用活性炭素繊維と特定し、請求項8に係る発明は、非酸化雰囲気を窒素ガス雰囲気と特定したものである。

これに対して、Chemistry Letters 1995年No.5（1995年5月）385頁～386頁（甲第5号証）にはピッチ系活性炭素繊維を使用した脱硝方法が開示され、ここで、ピッチ系活性炭素繊維は、その表面の疎水性を助長するために窒素雰囲気中の873～1273Kで1時間高温処理されたものであること、ピッチ系活性炭素繊維を最大の活性化処理としては、焼成による活性化が効果的方法であること、表面積を拡大するようにピッチ繊維の活性点に導入される酸素官能基の大部分を取り除くことで非常な活性なサイトが活性炭

素繊維表面に導入されることと考えられることなどが記載されている。

そうすると、甲第6証には窒素雰囲気中で873～1273K、すなわち600～1000℃で高温処理した脱硝用のピッチ系活性炭素繊維の発明が記載されているから、請求項6ないし請求項8に係る発明は、甲第5号証の刊行物に記載された発明であるということになる。

ただ、請求項6には、「表面の酸素官能基が除去され、表面が疎水化された」という表現がなされているが、ピッチ系原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中とどちらも同様な温度で熱処理しているから、活性炭素繊維としてはまったく相違するところがない。この甲第5号証には、ピッチ系原料用活性炭素繊維を熱処理するのはその表面の疎水性を助長するためであり、酸素官能基の大部分を取り除くと非常に活性なサイトがその表面に導入されるものであることが明記されているから、このように記載してもこの甲第5号証に記載されたものであることには変わりがない。また、本件の特許明細書ではCO/CO₂ガスの発生によって表面状態を特定しているが、しかし官能基を別に特定したわけでもないし、疎水性を測定した（定量化した）わけでもなく、単なる推測に過ぎないものである。

なお付け加えると、甲第1号証の本件特許明細書には、第5欄25行以下で「上記の原料用活性炭素繊維を非酸化雰囲気中で熱処理する。非酸化雰囲気とは不活性ガスと還元雰囲気との両者を含む。雰囲気ガスとしては……特に窒素ガス…等を用いるのが好ましい。…（中略）…処理温度は原料用活性炭素繊維表面を疎水化できる温度であればよく……通常は600～1000℃程度の範囲内で……この熱処理により本発明の脱硫反応用熱処理活性炭素繊維を得ることができる。」

と記載したあと、第6欄31行以下で

「上述の脱硫用の熱処理活性炭素繊維と同様に原料用活性炭素繊維を被酸化雰囲気中で600～1000℃程度の範囲内で熱処理することにより、脱硝用の熱処理活性炭素繊維を得ることができる。」と記載しており、

さらに、具体例で、たとえば実施例1で

「ピッチ系活性炭素繊維を用い、これを窒素雰囲気中400～1400℃の

温度範囲で1時間焼成することにより、本発明の熱処理活性炭素繊維を得た。」

と記載されているから、請求項6でいう熱処理活性炭素繊維というのは、単に熱処理することにより得られる活性炭素繊維に過ぎないから、熱処理温度が一致するものである以上、請求項6でいう熱処理活性炭素繊維と甲第5号証の刊行物で使用している熱処理活性炭素繊維とはまったく同一のものであるということになる。

したがって、請求項6ないし請求項8に係る特許発明は、特許法第29条第1項第3号の規定に該当し、取り消されるべきものである。

7. 請求項9について

請求項9に係る発明はつぎのようなものである。

「選択接触還元法（SCR）による脱硝処理の後流側で、請求項6ないし請求項8のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて窒素酸化物を除去することを特徴とする高深度脱硝方法。」

甲第6号証には、熱処理された活性炭素繊維を用いるとNOの接触酸化により硝酸又は硝酸塩として回収できるという脱硝方法が開示されており、また、甲第7号証によれば活性炭は接触条件により酸化脱硝の能力も還元脱硝の能力も有することがすでに知られているから、甲第5号証の活性炭素繊維が酸化接触条件下で酸化触媒として作用することは自明のことである。そうすると、甲第6号証と甲第7号証を参酌すれば、甲第5号証の脱硝触媒として知られている熱処理活性炭素繊維を用いてSCRによる脱硝処理の後流側で脱硝するようなことは当業者にとって、容易になしうるものであり、その効果も格別なものではない。

したがって、請求項9に係る発明は特許法第29条第2項の規定に該当し、取り消されるべきものである。

8. 請求項10について

請求項10に係る発明は、つぎのようなものである。

「請求項6ないし請求項8のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を充填した窒素酸化物酸化塔を設け、排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を酸化し、除去することを特徴とする脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いた窒素酸化物の除去方法。」

上記「6.」で述べたように、甲第5号証(Chemistry Letters)にはピッチ系活性炭素繊維を使用した脱硝方法が開示され請求項6ないし請求項8に係る発明が記載されている。ただここでは、窒素酸化物を酸化するのではなくて、還元することにより窒素酸化物を除去している。しかしながら、環境創造1976年4月号135頁～143頁(甲第7号証)には、とくに135頁、136頁には、活性炭を用いた NO_x を除去する方法を大別すれば表-1のようになると記載しており、この表によれば、活性炭は NO_x と接触する条件によって吸着剤、酸化触媒、還元触媒の機能を発揮すると明記されている。そして、これに続いて「2-1」で吸着について、「2-2」で酸化について、「2-3」で還元についてそれぞれ説明をしている。この表-1と「2-2」の記載によれば、100℃までの接触条件では酸化触媒として作用するとされている。また、Abstracts of Papers, Part 1, 207th ACS National Meeting, No.51(甲第6号証)には、「活性炭素繊維上でのNOから NO_2 への酸化反応」と題する発表論文のアブストラクトが記載されており、ここで、NOの NO_2 への接触酸化反応がピッチ系の活性炭素繊維上で、室温で反応生成物を酸またはその塩として回収することが検討され、この活性炭素繊維を熱処理すると著しく活性が助長されることなどが示されている。

そうすると、甲第6号証で熱処理されたピッチ系の活性炭素繊維を使用して排ガス中の窒素酸化物(NO_x)を酸化し、除去することがすでに知られており、ただこの際の熱処理の温度が明記するところがないが、この甲第6号証と甲第7号証の記載を参酌すると、甲第5号証で示された特定の温度処理したピッチ系活性炭素繊維が酸化接触条件で脱硝作用を有することは明らかであり、甲第5号証で記載されたピッチ系活性炭素繊維を甲第6号証に記載された熱処理されたピッチ系の活性炭素繊維に代えて使用して酸化脱硝することは当業者

にとって容易になしえたものであり、その効果も格別なものではない。

したがって、請求項 10 に係る発明は、甲第 7 号証の記載を参酌すると、甲第 6 号証および甲第 5 号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

9. 請求項 11 について

請求項 11 に係る発明は、つぎのようなものである。

「請求項 9 ないし請求項 10 のいずれかに記載の窒素酸化物の除去方法において、上記脱硝用熱処理活性炭素繊維により酸化された窒素酸化物を連続的に吸収液に吸収することを特徴とする窒素酸化物の除去方法。」

前記「8.」で述べた理由により、請求項 10 に係る発明の脱硝方法は、甲第 7 号証の記載を参酌すると、甲第 5 号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものであり、この際酸化された窒素酸化物を吸収液で吸収することは甲第 7 号証の 138 頁右欄に記載されているばかりでなく、さらに特開昭 63-20023 号公報（甲第 8 号証）にみるようにごく普通に知られたことである。

そうすると、請求項 11 に係る発明は、甲第 5 号証および甲第 7 号証に記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものであって、特許法第 29 条第 2 項の規定に該当し、取り消されるべきものである。

10. 請求項 12 ないし請求項 13 について

請求項 12 に係る発明は、つぎのようなものである。

「窒素酸化物（ NO_x ）および硫黄酸化物（ SO_x ）を含有する排ガスから請求項 1～3 のいずれかに記載の脱硫用熱処理活性炭素繊維および請求項 6～8 のいずれかに記載の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて、上記窒素酸化物（ NO_x ）を硝酸又は硝酸塩として回収するとともに、上記硫黄酸化物（ SO_x ）を硫酸又は硫酸塩として回収することを特徴とする排ガス処理システム。」

そして、請求項 13 においては、排ガス温度が 100℃以下の低温であると

いう限定がつけられているものである。

排ガス中に含まれる NO_x と SO_x を1つの除去方法の中の脱硝工程と脱硫工程で除去してしまう脱硝脱硫方法は、甲第7号証や甲第7号証の143頁の工業化研究などの指摘、特開平7-136456号公報（甲第9号証）でみるとごくごく普通のことであり、周知である。そうすると、この周知の脱硝脱硫方法の脱硝工程や脱硫工程でどのような触媒を用いて排ガス中に含まれる窒素酸化物や硫黄酸化物をどのような形（化合物）に変えて除去するかということが技術課題である。

しかしながら、請求項1ないし3に記載された脱硫用熱処理活性炭素繊維を用いて SO_x を硫酸に変換して回収することは、甲第2号証あるいは甲第3号証に記載されているし、脱硫法により生成した硫酸を希硫酸の形でさらに石灰-石膏法により硫酸塩の形で回収することは、甲第4号証に記載されているようにごく普通に知られたことである。そうすると、脱硫工程で甲第2号証あるいは甲第3号証に記載の方法を適用するとともに生成する硫酸の回収にあたって甲第4号証などで周知の石灰-石膏法による回収方法を適用したに過ぎない。

また、請求項6ないし請求項8に記載された脱硝用熱処理活性炭素繊維は、甲第5号証に記載されており、また甲第7号証には排ガス中の NO_x を変換して硝酸や硝酸塩として回収することが示されているとともに、甲第6号証には熱処理されたピッチ系の活性炭素繊維を使用して排ガス中の窒素酸化物（ NO_x ）を酸化して反応生成物を酸またはその塩として回収することが記載されている。そうすると、この公知の脱硝用熱処理活性炭素繊維を用いて排ガス中の NO_x を変換して硝酸や硝酸塩として回収することは、甲第6号証および甲第5号証と甲第7号証に基づいて容易になしうるものであるから、脱硝工程において、この容易になしうる方法を適用したに過ぎない。

したがって、請求項12に係る発明は、これらの周知方法を前提として、上述の甲号各証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

そして、甲第7号証には、100℃までの反応温度では酸化脱硝反応が生じ

るということは、排ガス温度が100℃以下であることであるから、この点もすでに記載され知られていることである。そうすると、請求項13に係る発明もまったく同じ証拠と理由によりこれらの周知方法を前提として、上述の甲号各証のそれぞれに記載された発明に基づいて容易に発明をすることができたものである。

したがって、請求項12および請求項13に係る発明は、特許法第29条第2項の規定に該当し、取り消されるべきものである。

11. 請求項14ないし請求項15に係る発明について

請求項14および請求項15に係る発明は、以下に記載するようなものである。

「請求項14」 請求項12または請求項13記載の排ガス処理システムにおいて、窒素酸化物(NO_x)を硝酸又は硝酸塩として回収する際に、相対湿度が80%以下であることを特徴とする排ガス処理システム。

「請求項15」 請求項12または請求項13記載の排ガス処理システムにおいて、硫黄酸化物(SO_x)を硫酸又は硫酸塩として回収する際に、相対湿度が100%以上であることを特徴とする排ガス処理システム。

まず、請求項14について検討する。甲第5号証では、ピッチ系活性炭素繊維を使用して脱硝する際に相対湿度を80%の条件下で行っている。また、甲第7号証の136頁の表-2や138頁の図10では、一酸化窒素の活性炭触媒での水分の影響が図表で示されており、とくに図10では一酸化窒素の酸化において100%、80%、50%、20%、5%、0%と相対湿度が低くなるにしたがって転化率が上昇することが示されている。この甲第7号証では触媒が活性炭である点で相違するが、活性炭素繊維も活性炭の一形態であって、活性炭と活性炭素繊維も同様に触媒として作用することが知られているから、活性炭でいえることは直ちに活性炭素繊維でもいえるものである。したがって、甲第5号証と甲第7号証を勘案すれば、接触酸化による窒素酸化物の除去において窒素酸化物を硝酸や硝酸塩として分離するために相対湿度を80%以下と

するようなことは何ら格別なことではない。つまり、請求項14においてこのように規定すること自体何ら格別特許性のあることとはいえ、上記「10」で述べた論理がそのままあてはまるものである。

つぎに、請求項15について検討する。本件発明では、脱硫反応のガス組成がSO₂が1000ppm、酸素が5容量%、水分が10容量%、窒素が残部などという反応ガスを使用しており、一方甲第2号証や甲第3号証でも反応ガスはまったく同じ組成のものを使用している。そして、請求項15における相対湿度100%以上という意味が、被処理ガス中の水蒸気が過飽和であるとすれば、水蒸気を過飽和状態を維持し、活性炭素繊維を通過させる手段、方法が明記されるべきである。しかし、このような記載は何らみられないから、相対湿度が100%以上という意味は水滴を含んだものであると解釈せざるをえない。水滴を含んだものとする、活性炭素繊維上に生成した硫酸を水洗により離脱させるということと同じことになる。しかしながら、活性炭上に生成した硫酸を水洗により離脱させる方法は、特開平7-100329号公報(甲第10号証)に記載されており公知のことである。すなわち、甲第10号証の請求項1には、

「排ガスを活性炭中を通過させながら排ガス中の硫黄酸化物を活性炭に吸着させ、この硫黄酸化物の吸着と並行して、泉浄水を前記活性炭中を通過させて吸着された硫黄酸化物を硫酸として前記活性炭から離脱させることを特徴とする排煙脱硫方法」と記載されており、この甲第10号証と請求項15の発明とは使用する触媒が活性炭と活性炭素繊維という相違があるが、甲第2号証や甲第3号証にみるように活性炭素繊維は排ガス中の硫黄酸化物の除去触媒としてすでに知られているものであり、排ガス中の硫黄の酸化物を炭素系触媒上で吸着・酸化、硫酸の形で分離する点ではまったく同じである。そうすると、これらの甲第2号証や甲第3号証のガス組成は請求項15の条件を満たしていることになり、また甲第2号証や甲第3号証を参酌すると請求項15に係る発明は甲第10号証に基づいて容易に発明をすることができたものである。

したがって、請求項14および請求項15に係る発明は、特許法29条2項の規定に該当し、取り消されるべきものである。

12. まとめ

以上述べたことから明らかなように、本件発明はいずれも、特許法第29条第1項第3号、および同条第2項の規定に違反して特許されたことが明らかでありますので、取消決定をしていただきますようお願いいたします。

5 証拠方法

1. 甲第1号証：特許第3272366号（本件特許公報）
2. 甲第2号証：「Languir」第8巻第9号（1992年）2290頁～2294頁
および甲第2号証のほん訳
3. 甲第3号証：「触媒」第32巻第2号（1990年）105頁～108頁
4. 甲第4号証：特開平7-241441号公報
5. 甲第5号証：「Chemistry Letters」1995年No.5（1995年5月）
385頁～386頁および甲第5号証のほん訳
6. 甲第6号証：Abstracts of Papers, Part 1, 207th ACS National Meeting,
51論文、(March 13-17, 1994. San Diego, CA. American
Chemical Society) および甲第6号証のほん訳
7. 甲第7号証：「環境創造」1976年4月号135頁～143頁
8. 甲第8号証：特開昭63-20023号公報
9. 甲第9号証：特開平7-136456号公報
10. 甲第10号証：特開平7-100329号公報

6 添付書類または添付物件の目録

- | | |
|---------------------|-------------|
| 1. 特許異議申立書 | 副本2通 |
| 2. 甲第1号証 | 正本1通および副本2通 |
| 3. 甲第2号証および甲第2号証ほん訳 | 正本1通および副本2通 |
| 4. 甲第3号証 | 正本1通および副本2通 |
| 5. 甲第4号証 | 正本1通および副本2通 |
| 6. 甲第5号証および甲第5号証ほん訳 | 正本1通および副本2通 |
| 7. 甲第6号証および甲第6号証ほん訳 | 正本1通および副本2通 |

- | | | |
|-----|--------|-------------|
| 8. | 甲第7号証 | 正本1通および副本2通 |
| 9. | 甲第8号証 | 正本1通および副本2通 |
| 10. | 甲第9号証 | 正本1通および副本2通 |
| 11. | 甲第10号証 | 正本1通および副本2通 |

以 上